

-1- (WPAT)

AN - 85-025965/05

XRAM- C85-011080

TI - Foaming polyurethane without blowing agent loss - using capsules or microballoons contg. blowing gas, which break when heated

DC - A25 A32

PA - (MASW ) MASCH BUCKAU WOLF R AG

IN - TIMMERBEIL H

NP - 1

PN - DE1704811-A 71.05.27 (8505)

PR - 67.01.31 67DE-M72592

AP - 67.01.31 67DE-M72592

IC - B29D-027/00

AB - (DE1704811)

Foamed plastic prods. are made by providing the usual gaseous foaming agent in the form of small capsules contg. the blowing agent. These are added to the polyurethane used.

The capsules are pref. made of thermoplastic which expands or is broken down in the reactive resin mix and thus releases its blowing gas.

**ADVANTAGE** - The process avoids loss of blowing gas. The choice of capsule material can be made to contribute to the cell formation in the final foam structure. The capsules can also be added to the polyurethane mix in the moulding cavity in appropriate quantity and this can be arranged mechanically. Thin layers of capsules plus resin can be applied to surfaces as one or more coatings. (6pp Dwg.No.0/0)

51

Int. Cl.:

B 29 d, 27/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 39 a3, 27/00

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 1704 811

Aktenzeichen: P 17 04 811.2 (M 72592)

Anmeldetag: 31. Januar 1967

Offenlegungstag: 27. Mai 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Aus Kunststoffen geschäumte Erzeugnisse und Verfahren zu ihrer Herstellung

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Maschinenfabrik Buckau R. Wolf AG, 4048 Grevenbroich

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt: Timmerbeil, Helmut, Dr.-Ing., 4040 Neuß  
Antrag auf Nichtnennung

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 20. 2. 1970

DT 1704811

26. Januar 1967

Wz/As.

Maschinenfabrik Buckau R. Wolf Aktiengesellschaft

Aus Kunststoffen geschäumte Erzeugnisse und Verfahren zu ihrer Herstellung.

Es ist bekannt (belgisches Patent 622 887), zusammengesetzte Zellkörper in der Weise herzustellen, dass man ein zur Schaumbildung befähigtes Material, z.B. Polystyrolschaum-Granulat in eine flüssige schaumfähige Reaktionsmischung einbringt. Auf diese Weise können Zellkörper mit modifizierten Eigenschaften hergestellt werden, insbesondere mit einer bei gleichem Raumgewicht erhöhten spezifischen Belastbarkeit. Im Falle der Verwendung von schaumfähigem Polystyrol-Granulat bewirkt beispielsweise die exotherme Reaktion einer flüssigen Zweikomponenten-Polyurethanmischung zugleich ein Erweichen und Aufschäumen des eingebrachten Polystyrolmaterials infolge der Ausdehnung von darin befindlichen flüchtigen Kohlenwasserstoffen, z.B. Pentan.

Bei Hart-Polyurethanschäumen, die vorzugsweise für die Kälteisolierung sowie zum Herstellen von Verbundelementen Verwendung finden, ist es nun vielfach üblich, durch den Zusatz von bei Normalbedingungen gasförmigen Treibmitteln, beispielsweise Halogenalkanen, ein Reaktionsgemisch zu bereiten, das sich in vorgeschäumtem, sahnigem Zustand besonders leicht verarbeiten lässt.

Dergleichen Treibmittel, wie Fluortrichlormethan, werden bei dem vorzugsweise verwendeten Zweikomponentensystemen in der Regel vor der Verarbeitung der Polyolkomponente zugesetzt. Erhebliche Verluste dieser Treibmittel sind indessen bei solchem Vorgehen unvermeidbar.

Erfindungsgemäss erfolgt diese zusätzliche Gasbeladung zum Erzeugen niedriger Raumgewichte teilweise oder ganz in Form von schaumfähigen,

das Gas enthaltenden Kapseln nach Art der Mikro<sup>ein</sup>kapselung, indem zumindest ein Teil der zu verwendenden, bei Normaltemperaturen gasförmigen Treibmittel in Kapseln eingehüllt, zugesetzt wird, wobei die Hülle aus einem hochpolymeren Werkstoff besteht, beispielsweise auf der Grundlage von schaumfähigem Polystyrol oder sogenannten Mikrobällons aus Phenolharz, oder aus solchen Membranhüllen wie Gelatine, die auf beliebige Weise, etwa durch Druck und/oder Reaktionswärme ihre Gasbeladung abzugeben in der Lage sind. Auf diese Weise wird beispielsweise im Fall der Verwendung von thermoplastischem Umhüllungsmaterial, sowohl das austretende Gas zum Zwecke der wünschenswerten Verflüssigung des Reaktionsgemisches als auch zur Erzielung geringster Raumgewichte, ausserdem das Umhüllungsmaterial zur zusätzlichen Zellwandbildung nutzbar gemacht.

Für die Durchführung der erfindungsgemäss beschriebenen Arbeitsweise kommt vorzugsweise das Einstufen - verfahren in Verbindung mit Diphenylmethan-4,4-Diisocyanat in Frage, ohne indessen darauf beschränkt zu sein. Die Vermischung der Reaktionsteilnehmer, insbesondere eines Polyols oder Polyol-Gemisches, mit dem Diisocyanat und dem erfindungsgemäss eingehüllten Treibmittel, in Gegenwart der üblichen beschleunigend wirkenden Zusätze bewirkt in an sich bekannter Weise eine rasch vor sich gehende Schaumreaktion. Es kann auch im Zweistufenverfahren in der an sich ebenfalls bekannten Weise über ein Semi-Prepolymer vorgegangen werden, wobei der Vorgang im Sinne einer Vorreaktion des Diisocyanates mit einem Teil des erforderlichen Polyols eingeleitet wird, sofern und insoweit insbesondere eine langsam verlaufende Reaktion erwünscht ist.

Man kann aber auch, ähnlich dem bekannten Frothing-System, mit zwei bei verschiedener Temperatur siedenden Treibmittel arbeiten, von denen das eine, beispielsweise das höher siedende, oder aber beide gekapselt sind, im ersteren Fall etwa derart, dass ein in an sich bekannter Weise durch Primärausdehnung hergestellter flüssiger Froth mit einem Raumgewicht von beispielsweise  $150 \text{ kg/m}^3$

ein in ein PVC-Polymeres gekapseltes höher siedendes Treibmittel enthält, worauf nach dessen Einbringen in den auszuschäumenden Hohlraum die endgültige Verschäumung aufgrund der noch gegebenen Reaktionsfähigkeit und der dadurch bewirkten exothermen Reaktion verursacht wird.

Durch Abmischen entsprechender Polyole hat man es ferner in bekannter Weise in der Hand, deren Viskosität den Verhältnissen anzupassen, die durch das Zumischen des schaumfähigen oder bereits aufgeschäumten Materials gegeben sind.

Wie bereits angedeutet, lässt sich der zeitliche Ablauf der Reaktion steuern. Das gelingt auch durch entsprechende Wahl und Bemessung der Aktivatoren, Emulgatoren und Schaumstabilisatoren, die es ermöglichen, den Ablauf des Schaumvorganges und die Struktur des sich verfestigenden Schaumes zu regulieren, während durch den Zusatz des gekapselten zusätzlichen Treibmittels das Raumgewicht eingestellt wird.

Für die Durchführung des erfindungsgemäss beschriebenen Verfahrens lassen sich somit die bekannten Verfahrenssysteme verwenden, sei es das Vorgehen nach dem Einstufen- oder sei es nach dem Voradduktverfahren, wobei das Voraddukt entweder die Form eines Prepolymers mit freien NCO-Gruppen aufweist oder ein Semi-Prepolymer darstellt, bei dem entweder nur ein Teil der Polyester- oder Polyäther-Komponente, oder umgekehrt nur ein Teil des Gesamt-Diisocyanates zu einem Voraddukt verarbeitet ist, oder nach dem Quasi-Prepolymer-Verfahren, welches in bekannter Weise darin besteht, dass die beiden Hauptreaktionspartner vor der Zuführung zum eigentlichen Mischkopf im Vormischer oder gegebenenfalls in einem Vorratsbehälter miteinander vermengt werden.

Die Vermischung mit dem gekapselten Treibmittel erfolgt vorzugsweise auf maschinellem Wege. Dabei empfiehlt es sich beispielsweise, das Kapselmaterial mit dem Polyolanteil vorzumischen und anschliessend die Reaktion durch Zumischen

der übrigen Bestandteile einzuleiten, oder aber man legt die nicht oder nur teilweise vorgeschäumten Kapseln in dem auszufüllenden Hohlraum vor und injiziert das Urethan-Reaktionsgemisch an einer oder mehreren geeigneten Stellen, gleichzeitig oder hintereinander.

Natürlich kann man, wenn es sich beispielsweise um Baustellen handelt, von angelieferten Zweikomponentensystemen ausgehen und, soweit dem auszufüllenden Hohlraum nicht das Umhüllungsmaterial vorgelegt wird, letzteres in die eine Komponente, vorzugsweise die Polyolmischung einbringen.

Schliesslich hat man auch die Möglichkeit, die gekapselte Treibmittelmischung zugleich mit den Polyurethanschaum-Komponenten in den auszufüllenden Hohlraum einzubringen, beispielsweise durch Zudosieren auf pneumatischem Wege. Dabei wird das eingekapselte Treibmittel unmittelbar der Mischkammer zudosiert, etwa in sogenannten offenen Mischsystemen, indem die Mikrokapseln direkt in die Mischzone eingebracht werden, z.B. derart, dass die Treibmittelkapseln über eine Vibrationsrinne einem Trichter und von dort kontinuierlich der Mischkammer zulaufen, die gleichzeitig mit den beiden an der Polyurethanreaktion teilnehmenden Komponenten gespeist wird.

Die Aushärtung des Doppelschaumsystems wird erforderlichenfalls durch Nachheizen bewirkt oder beschleunigt.

Man kann auch nach dem Überschichtungsverfahren arbeiten, etwa dergestalt, dass jeweils vorgelegte, verhältnismässig dünne Schichten von Treibmittelkapseln mit dem Polyurethan-Reaktionsgemisch übergossen werden, worauf im Anschluss an eine angemessene Wartezeit die nächste Beschichtung mit Kapseln und mit der Schaummischung erfolgt.

Für das gleichzeitige Einbringen des Polyurethan-Reaktionsgemisches und der Treibmittelkapseln eignet sich die Spritzmethode mit oder ohne Zusatzluft dergestalt, dass gleichzeitig mit dem Reaktionsgemisch aus einer separaten Düse das Kapselmaterial eingeblasen wird. Das gilt auch für die Behandlung von Flächen, z.B. senkrechten Wänden oder von rotationsymmetrischen Formen, beispielsweise zum isolierenden Umkleiden von Rohren.

Beispiel: 100 Gewichtsteile eines Polyols, vorzugsweise eines für die Herstellung von Hartpolyurethanschäum geeigneten Polyolgemisches, werden in Verbindung mit beschleunigend wirkenden Zusätzen, Aktivatoren und Stabilisierungsmitteln, mit 240 Teilen schäumbarem Polystyrol oder Mikrobällons gemischt, worin bis zu 10 % eines nicht lösenden Treibmittels bzw. eines inerten Gases eingehüllt sind. Diesem Gemisch werden 140 Teile Diphenylmethan-4,4-Diisocyanat zugesetzt. Durch die Wärmetönung der Polyurethanreaktion und/oder mechanische Reibung wird das Gas in den Kapseln zum Verdampfen gebracht, wobei im Falle der Polystyrolkapseln gleichzeitig deren Ausdehnung und eine über die Polyurethanschäumung hinausgehende Volumenvergrößerung erfolgt.

## Patentansprüche

1. Aus Kunststoffen geschäumte Erzeugnisse und Verfahren zu ihrer Herstellung, dadurch gekennzeichnet, dass eine beim Herstellen von Hartpolyurethanschäumen übliche zusätzliche Gasbeladung in Form von das zusätzliche Treibmittel einschliessenden Kapseln erfolgt.
2. Aus Kunststoffen geschäumte Erzeugnisse und Verfahren zu ihrer Herstellung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die das Treibmittel einschliessenden Kapseln aus einem hochpolymeren, vorzugsweise thermoplastischen oder härtbaren Material bestehen, welches sich unter den Reaktionsbedingungen entweder ausdehnt oder im Reaktionsgemisch teilweise bzw. ganz gelöst oder mechanisch zertrümmert wird und dabei das eingeschlossene Gas freigibt.